

几种玫瑰油的化学成分及香气比较

余珍 易元芬 吴玉 喻学俭 王鹏 丁靖垲

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204)

摘要 用 GC 及 GC/MS 方法, 定性定量地分析了法国玫瑰油、摩洛哥玫瑰油、我国甘肃苦水玫瑰油及山东平阴玫瑰油的化学成分, 各鉴定了 79, 74, 45 和 54 个成分。它们的主要化学成分均为香茅醇 (玫瑰醇)、香叶醇、苯乙醇、金合欢醇及其酯类、芳樟醇、玫瑰醚、丁香酚、甲基丁香酚。由于它们含量上的多少及其化学成分上的差异, 使这几种玫瑰油的香气产生了微妙的出入。法国玫瑰油、摩洛哥玫瑰油, 由于各香气物质分配协调、和谐, 其香气清甜、纯正, 具新鲜的玫瑰花香; 而苦水玫瑰油、平阴玫瑰油成分分配比上不够满意, 以至花香气不足甚至稍显杂气。苦水玫瑰油还含有较多的 2-十二烷酮、2-十三烷酮、2-十四烷酮、2-十五烷酮, 使之显油脂气。本文较详细地讨论了这 4 种玫瑰油的化学成分与它们香气之间的关系。

关键词 玫瑰, 精油, 香气成分, 香气评定

THE COMPARSION OF THE CHEMICAL CONSTITUENTS AND THE ODOUR OF FOUR ROSE OILS

YU Zhen, YI Yun-Fen, WU Yu, YU Xue-Jian,
WANG Peng, DING Jing-Kai

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

Abstract Four rose oils from France, Morocco, Kushui in Gansu Province and Pingyin in Shangdong Province were analyzed qualitatively and quantitatively by means of GC and GC/MS. 79, 74, 45, 54 compounds were respectively identified in these four rose oils. The main chemical constituents of all the rose oils are citronellol, geraniol β -phenylethyl alcohol, farnesol and their esters, linalool, linalool oxide, rose oxide, eugenol, methyl eugenol and others. Because of different constituents and their contents, the odour among the oils are different delicately. French rose oil and Moroccan rose oil possess unadulterated, sweet, fresh floral rose odour with green note because of the suitable proportion of their aromatic constituents, but Kushui rose oil and Pingyin rose oil possess less floral odour with slight other odour because of unsatisfying proportion of their constituents, and also Kushui rose oil possesses a little fatty odour because of the higher content of 2-dodecanone and 2-tridecanone.

Key words *Rosa*, Essential oil, Aroma constituents, Odor evaluation

玫瑰是蔷薇科蔷薇属落叶丛生灌木, 品种繁多, 其花色、香、形具美, 有极高的经济价值。玫瑰油为鲜花油之冠, 在香料调香中是最重要、最常用的名贵花香原料。由于具有优雅、柔和、细腻、甜香若

蜜、芬芳四溢的玫瑰花香,被广泛地应用于食品、高档化妆品及烟草中。

我国山东平阴玫瑰(*Rosa rugosa* var. *plena*)^{〔1〕}及甘肃苦水玫瑰(*Rosa sertate* × *Rosa rugosa*)^{〔1〕}是主要玫瑰品种,但油样花香不足,香气单薄,天然感不够理想,是品种的问题还是加工方法、生产工艺条件造成的尚不清楚。为了考查这两种油的质量,此次对照分析了法国玫瑰油及摩洛哥玫瑰油,并对他们的化学成分与香气的关系进行了探讨。

材料与方法

5种玫瑰油不经任何处理,在相同条件下直接做气相色谱及色谱/质谱分析。油样为中国科学院广州地球化学研究所开发公司提供。

气相色谱分析:仪器为岛津 GC-9A, SE-54 石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm) 柱温 80—200℃, 程序升温 3℃ / min; 进样温度 230℃; 进样量 0.2μL; 分流比 100 : 1; FID 检测; 用 CR3-A 做面积归一化法定量。

色谱/质谱分析:仪器为美国 Finnigan-4510 GC / MS / DS 联用仪。色谱条件同前。质谱条件: EI-MS; 离子源温度 190℃; 电子能量 70eV; 发射电流 0.25mA; 倍增器电压 1500V; 质量范围 35—350; 扫描周期 1 秒。数据处理用 INCOS 系统。各分离组分的质谱首先通过 NIH / EPA / MSDS 计算机谱库 (美国国家标准局 NBS LIBRARY 谱库) 进行检索,并参考文献〔2,3〕——加以确认。

结果与讨论

1. 就我们对这 5 个油样的分析,定性定量地鉴定了法国玫瑰油中的 79 个成分,摩洛哥油中的 74 个成分,山东平阴玫瑰油中的 45 个成分,甘肃苦水玫瑰油中的 54 个成分,苦水玫瑰净油的 60 个成分(表 1)。

2. 萜烯类化合物是玫瑰香气成分中不可缺少的一个组成部分,它赋予玫瑰油以新鲜的头香和天然感。法国玫瑰油、摩洛哥玫瑰油、平阴玫瑰油、苦水玫瑰油及净油中单萜烯含量分别为: 9.26%, 5.18%, 0.16%, 0.38% 及 3.87%。结合评香来看,法国玫瑰香气较清新,同时萜气稍显;摩洛哥玫瑰油有柔和新鲜的头香;平阴玫瑰油、苦水玫瑰油及净油天然感差,尤以苦水玫瑰油为甚。

3. 玫瑰油中的清香成分主要是玫瑰醚、芳樟醇及其氧化物。几种玫瑰油中清香成分的含量见表 2。

法国玫瑰油中含有较多的芳樟醇及其氧化物,使其玫瑰香气偏轻、清,更重要的是法国玫瑰油与摩洛哥玫瑰油含有较高的玫瑰醚,使这两种油玫瑰特征突出,香气显得生动且富有鲜灵感。平阴玫瑰油由于含有较高的芳樟醇及其氧化物,玫瑰醚含量也不低,其香气透发、清灵,这多少弥补了萜烯化合物的不足。苦水玫瑰油清香成分含量较低,香气少生气,其净油稍好。

4. 香茅醇、香叶醇、β-苯乙醇及它们的酯类是构成玫瑰花香的基本成分,是玫瑰的主体香气成分。几种玫瑰油这些香气成分的含量见表 3。

苦水玫瑰油和净油含有较高的香茅醇和香叶醇,它们的香气应较两种国外玫瑰油偏甜,但由于这两个醇的甲酸酯、乙酸酯的含量高,使苦水玫瑰油和净油的香气变得轻、清,加之 β-苯乙醇及其酯类的欠缺,使香气缺少蜜样的气息,此外橙花叔醇、乙酸橙花酯、香叶酸甲酯含量较低甚至不含,这样香气单薄、花香不足;摩洛哥玫瑰油中花香成分较完全,含量也较多,使其香气充足,具较丰满的花香;法国玫瑰油也具较好的花香,且因含有较高的 β-苯乙醇,其花香偏清甜。

5. 丁香酚、甲基丁香酚及石竹烯等辛香成分主要是辅助玫瑰的甜香,使香气甜浓。但辛香过重而清香成分又较少时会使香气偏干。几种玫瑰油丁香酚类成分的含量为: 法国玫瑰油 2.68%, 摩洛哥玫瑰油 1.58%, 平阴玫瑰油 2.87%, 苦水玫瑰油 2.82%, 苦水玫瑰净油 3.76%。法国玫瑰油虽有不低的辛香物

表 1 5 种玫瑰油化学成分的百分含量
Table 1 The contents of chemical components in five rose oils

化 合 物		法国玫 瑰油	摩洛哥 玫瑰油	苦水玫 瑰净油	苦水玫 瑰油	平阴玫 瑰油
戊醛	pentanal			0.01		
3-甲基丁醇	3-methyl-1-butanol	0.11		0.02	0.02	
戊醇	pentanol			0.01	0.02	
己醛	hexanal	0.02		0.02		
甲酸叶醇酯	3-hexenyl formate	0.02		0.07	0.01	0.01
己醇	hexanol	0.24	0.05	0.24	0.09	0.06
2-庚酮	2-heptanone			0.14		
3-甲基-2-己醇	3-methyl-2-hexanol				0.05	
3-庚醇	3-heptanol					0.04
庚醛	heptanal	0.03	0.02	0.30	0.22	
α -蒎烯	α -pinene	0.47	0.31	0.11	0.13	0.01
苯甲醛	benzal dehyde	0.04		0.10	0.06	0.02
6-甲基-5-庚烯-2-酮	6-methyl-5-hepten-2-one			0.02		0.01
β -蒎烯	β -pinene		0.06		0.03	
月桂烯	myrcene	3.29	1.89	2.27	0.04	0.05
辛醛	octanal	0.06			0.01	
α -水芹烯	α -phellandrene	0.16	0.07	0.07	0.02	
α -松油烯	α -terpinene	0.24	0.10	0.08		
对-聚伞花素	p-cymene	0.09	0.06	0.03	0.01	0.04
柠檬烯	limonene	1.91	1.05	0.88	0.01	0.04
c- β -罗勒烯	c- β -ocimene	1.20	0.74	1.13	0.88	
t- β -罗勒烯	t- β -ocimene	1.74	1.11	1.43	0.04	0.02
Δ 4-葑烯	Δ 4-carene	0.16	0.08	0.04	0.02	
1,4-桉叶素	1,4-cinenol					0.38
c-氧化芳樟醇	c-linalool oxide	0.18	0.02	0.08	0.02	0.06
t-氧化芳樟醇	t-linalool oxide	0.74	0.34	0.34		0.05
芳樟醇	linalool	2.91	1.19	1.76	1.23	5.56
c-玫瑰醚	c-rose oxide	0.41	0.44	0.20	0.19	0.21
t-玫瑰醚	t-rose oxide	0.14	0.14	0.07	0.07	0.10
β -苯乙醇	β -phenethyl alcohol	2.36	0.79			0.30
别罗勒烯	alloocimene	0.03				
香茅醛	citronellal				0.05	
乙酸苄酯	benzyl acetate			0.08	0.03	
苯甲酸乙酯	ethyl benzoate	0.12	0.04			
松香芹醇	pinocarveol					0.03
松油-4-醇	terpinen-4-ol	0.37	0.11			
α -松油醇	α -terpineol	0.72	0.19	0.50	0.18	0.64
樟脑	camphor					0.29
薄荷醇	menthol					1.00
水杨酸甲酯	methyl salicylate	0.27				0.38
香茅醇	citronellol	41.01	40.00	55.13	55.57	64.22
异香叶醇	isogeraniol	0.19	0.11	0.09	0.11	
香叶醇	geraniol	3.82	2.44	4.88	9.40	13.74
丁烯酸己酯	hexyl crotonate					0.04
甲酸香茅酯	citronellyl formate	0.48	0.33	0.20	0.06	
2-十一烷酮	2-undecanone	0.06	0.10	0.18	0.15	0.03

续表 1

化 合 物		法国玫 瑰油	摩洛哥 玫瑰油	苦水玫 瑰净油	苦水玫 瑰油	平阴玫 瑰油
香叶醛	geranial			0.35		
2-癸醇	2-decanol					0.03
2-十一烷醇	2-undecanol			0.30	0.26	
甲酸香叶酯	geranyl formate	0.03	0.06			
香叶酸甲酯	methyl geranate	0.24	0.31	0.06	0.06	
乙酸香茅酯	citronellyl acetate	0.25	0.91	2.64	6.03	1.18
丁香酚	eugenol	1.19	0.34	1.38	0.52	0.49
乙酸橙花酯	neryl acetate		0.10			
乙酸异香叶酯	isogeranyl acetate	0.32	0.13			
乙酸香叶酯	geranyl acetate	0.34		0.18	0.70	0.40
α -榄香烯	α -elemene			0.44		
癸酸	decanoic acid		0.07			
波旁烯	bourbenene	0.07	0.08			
α -柏木烯	α -cedrene					0.05
β -榄香烯	β -elemene	0.10	0.09			
2-十二烷酮	2-dodecanone			0.04	0.05	
甲基丁香酚	methyl eugenol	1.49	1.24	2.38	2.30	2.38
β -丁香烯	β -caryophyllene	0.76	0.42			
α -愈创烯	α -guaiene	0.42	0.44			
β -澄椒烯	β -cubebene			0.04	0.03	0.32
α -香柠檬烯	α -bergamotene			0.08	0.08	0.06
香叶基丙酮	geranylacetone	0.11	0.08			
c- β -金合欢烯	c- β -farnesene	0.38	1.05	0.90		
蛇麻烯	humulene	0.24	0.23			
别芳萜烯	alloaromadendrene		0.14	1.78	2.81	
β -马挽烯	β -maaliene	0.13				
γ -木罗烯	γ -muurolene	0.09		0.61		
β -香柠檬烯	β -bergamotene	0.18				
十五烷	pentadecane	0.46	0.64			
α -姜黄烯	α -curcumene			0.06	0.06	0.06
2-十三烷酮	2-tridecanone		0.94	3.07	3.84	0.49
戊酸- β -苯乙酯	β -phenyl ethyl valarate		0.08			
α -金合欢烯	α -farnesene	0.69	1.15	1.11	0.28	
β -芹子烯	β -selinene		0.09			0.31
2-十三烷醇	2-tridecanol		0.29			
γ -杜松烯	γ -cadinene	0.07	0.09			0.06
δ -杜松烯	δ -cadinene	0.17	0.17		0.05	
β -没药烯	β -bisabolene					0.04
橙花叔醇	nerolidol	0.06	0.20	0.14	0.07	0.04
α -木罗烯	α -muurolene	0.05				
榄香树脂	elemicin			0.04	0.04	0.02
月桂酸	dodecanoic acid		0.03			
异己酸- β -苯乙酯	β -phenylethyl isocaproate	0.03	0.05			
十六烷	hexandecane	0.07	0.16			
2,3,4,5-四甲氧基丙烯基苯	2,3,4,5-tetramethoxy allylbenzene			0.12		
2-十四烷酮	2-tetradecone			0.18	0.06	
十六烷醇	hexadecol	0.02	0.04			

续表 1

化 合 物		法国玫 瑰油	摩洛哥 玫瑰油	苦水玫 瑰净油	苦水玫 瑰油	平阴玫 瑰油
愈创醇	guaiol	0.03				
异庚酸-β-苯乙醇	β-phelylethyl isoenanthate	0.02	0.10			
1-十七烯	1-heptadecane	0.16	0.31			
十七烷	heptadecene	1.15	2.34			0.16
2-十五烷酮	2-pentadecane			0.54		0.79
金合欢醇	farnesol	0.03	0.18	0.23		0.73
苯甲酸苄酯	benzyl benzoate	0.05	0.10	0.18		0.13
1-十八烯	1-octadecene	0.03				
十八烷	octadecane	0.17	0.22			
异壬酸-β-苯乙醇	β-phelylethyl isopelargonate	0.04	0.36			
乙酸金合欢酯	farnesyl acetate	0.52	0.45	0.47		0.04
1-十九烯	1-nonadecene	3.14	4.25			
十九烷	nonadecane	12.34	16.03	0.13		0.19
丙酸金合欢酯	farnesyl propioate	0.31	0.50			
丁酸金合欢酯	farnesyl butyrate			0.27		
1-二十烯	1-eicosene	0.09	0.39			
二十烷	eicosane	1.01	1.49			0.09
1-二十一烯	1-heneicosene	0.10				
二十一烷	heneicosane	4.40	5.82	1.22		1.15
二十二烷	docosane	0.10	0.13			
1-二十三烯	1-tricosene	0.07	0.13			
二十三烷	tricosane	0.76	1.47			

表 2 5 种玫瑰油中玫瑰醚、芳樟醇及其氧化物的百分含量

Table 2 The contents of rose oxide, linallol and linalool oxide in five rose oils

	法国玫瑰油	摩洛哥玫瑰油	平阴玫瑰油	苦水玫瑰油	苦水玫瑰净油
玫瑰醚	0.55	0.58	0.31	0.26	0.27
芳樟醇及其氧化物	3.83	1.55	5.67	1.25	2.18

表 3 5 种玫瑰油中香茅醇、香叶醇、β-苯乙醇及其酯类的百分含量

Table 3 The contents of citronellol, geraniol, β-phenethyl alcohol and threi aootates in five rose oils

	法国玫瑰油	摩洛哥玫瑰油	平阴玫瑰油	苦水玫瑰净油	苦水玫瑰油*
香茅醇	41.01	40.00	64.22	55.13	55.57
香茅醇甲酸乙酸酯		1.24	1.18	2.02	6.90
香叶醇	3.82	2.44	13.74	4.88	9.40
香叶醇甲酸乙酸酯	0.37	0.06	0.40	0.18	0.70
β-苯乙醇	2.36	0.79	0.30		
β-苯乙醇戊酸、					
己酸、庚酸、壬酸酯	0.09	0.59			
橙花叔醇	0.06	0.20	0.04	0.14	0.07
乙酸橙花酯		0.10			
香叶酸甲酯	0.24	0.31		0.06	0.06

*: 文献[4]苦水玫瑰油含有 3.9%的苯乙醇, 此次分析的样品没有检出

表 4 5 种玫瑰油中金合欢醇及其酯类的百分含量

Table 4 The contents of farnesol and its acetates in five rose oils

	法国玫瑰油	摩洛哥玫瑰油	苦水玫瑰净油	苦水玫瑰油	平阴玫瑰油
金合欢醇	0.03	0.18	0.23	0.73	
乙酸金合欢酯	0.52	0.45	0.47	0.04	
丙酸金合欢酯	0.31	0.50			
丁酸金合欢酯			0.27		

质,但其清香成分含量较高 (总量为 4.38%),这样辛香成分只掩盖了不良杂气,其油仍清甜、多韵、充实;苦水玫瑰油及净油就不同,清香成分含量低 (分别为 1.51%及 2.54%),而辛香成分并不比法国玫瑰油低,所以油的香气偏干,这是苦水玫瑰油的特点。

6.金合欢醇及其酯类主要是增强玫瑰的香甜,使之更为充实并有厚实的低韵。几种玫瑰油金合欢类化合物的含量见表 4。

摩洛哥玫瑰油中金合欢醇特别是其酯类含量较高,使油具有浓甜、多韵而又优雅的香气,并有很好的底香;平阴玫瑰油不含金合欢醇类化合物,香气显单薄。

7.法国玫瑰油含有水杨酸甲酯 (0.27%),苯甲酸乙酯 (0.12%),它们起修饰玫瑰香气的作用,这是法国玫瑰油的独特之处。

8.苦水玫瑰油含有 2-十二烷酮、2-十三烷酮、2-十四烷酮、2-十五烷酮。它们占精油的总量为 4.74%。净油为 3.90%。文献[5]报道,2-十三烷酮显油脂气。这些成分使苦水玫瑰略带油脂气外还有什么影响尚不清楚。此外,苦水玫瑰油还含有具果香、酒香气息的庚醛,这可能是苦水玫瑰油头香产生尖刺的原因之一。

9.法国玫瑰油、摩洛哥玫瑰油含有较多的碳十一以上的烷烃;烯烃、脂肪醇及倍半萜类化合物,分别为 25.52%和 34.75%。它们可以起到定香的作用,使这两种油都有较好的留香;苦水玫瑰油、平阴玫瑰油这些成分较少,只有 4.46%及 0.90%,油的留香也较短。

10.文献〔6〕报道保加利亚玫瑰油含有重要的突厥酮类化合物。在我们分析的这 5 种油样中,突厥酮类化合物均未发现。

就我们分析及评定的 5 个玫瑰油样品看,法国玫瑰油具有清甜的玫瑰花香,头香微有萜气,能闻到苯乙醇、玫瑰醚的气息,留香较摩洛哥玫瑰油差些;摩洛哥玫瑰油具有浓郁、柔和、甜润、纯正的玫瑰花香,留香较长;平阴玫瑰油具有透发的清香,香茅醇、香叶醇香气较显,尾香有清凉气;苦水玫瑰油及净油具尖刺的干甜玫瑰花香气,香茅醇气较显,花香不足,香气单薄,油脂气重,天然感差。

致谢 5 个玫瑰油样均由中国科学院广州地球化学研究所开放中心赠送。

参 考 文 献

(1)《中国香料植物栽培与加工》编写组编著.中国香料植物栽培与加工.北京:轻工业出版社,1985.260—263.
(2) Heller S R, George W A. EPI / NIH mass spectral data base, Vol. 1—2, sup. 1, USGPO, Washington, 1980.
(3) Yukana Y. Spectral atlas of terpenes and the related compounds. Inc. Tokyo, Hirokawa publishing company, 1973.
(4) 陈耀祖等:苦水玫瑰精油化学成分的研究(一).香料香精化妆品,1984,17(4):8—10.
(5) 济南轻工业研究所编译.合成食用香料手册.北京:轻工业出版社,1985.236—237.
(6) 张承曾,汪清如编著.日用调香术.北京:轻工业出版社,1989.360.